

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4863897号  
(P4863897)

(45) 発行日 平成24年1月25日(2012.1.25)

(24) 登録日 平成23年11月18日(2011.11.18)

(51) Int.Cl.

F 1

**B08B** 3/10 (2006.01)  
**H01L** 21/304 (2006.01)  
**G03F** 7/42 (2006.01)  
**G02F** 1/13 (2006.01)

B08B 3/10 Z  
H01L 21/304 6 4 7 Z  
G03F 7/42  
G02F 1/13 1 O 1

請求項の数 18 (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願2007-22004 (P2007-22004)

(22) 出願日

平成19年1月31日 (2007.1.31)

(65) 公開番号

特開2008-183550 (P2008-183550A)

(43) 公開日

平成20年8月14日 (2008.8.14)

審査請求日

平成21年10月1日 (2009.10.1)

(73) 特許権者 000219967

東京エレクトロン株式会社

東京都港区赤坂五丁目3番1号

(74) 代理人 100114661

弁理士 内野 美洋

(72) 発明者 広城 幸吉

東京都港区赤坂5丁目3番6号TBS放送

センター 東京エレクトロン株式会社内

(72) 発明者 戸島 孝之

東京都港区赤坂5丁目3番6号TBS放送

センター 東京エレクトロン株式会社内

審査官 莊司 英史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】基板洗浄装置、基板洗浄方法及び基板洗浄プログラム

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

硫酸と過酸化水素水とを反応させて生成した反応生成物を用いて基板の洗浄を行う基板洗浄装置において、

前記硫酸と過酸化水素水とが反応して反応生成物が生成されるのを抑制しながら前記硫酸と過酸化水素水とを混合して硫酸過酸化水素水 (SPM : sulfuric acid / hydrogen peroxide mixture) を生成する混合手段と、

前記硫酸過酸化水素水を前記基板の表面全域に供給する供給手段と、

前記基板の表面全域に前記硫酸過酸化水素水を供給した後に、前記硫酸過酸化水素水を前記基板の表面で加熱して前記反応生成物を生成させる加熱手段と、

10

を有することを特徴とする基板洗浄装置。

## 【請求項2】

前記混合手段は、混合した前記硫酸と過酸化水素水とが昇温して前記硫酸と過酸化水素水とが反応して反応生成物が生成されるのを抑制するための昇温抑制手段を有することを特徴とする請求項1に記載の基板洗浄装置。

## 【請求項3】

前記昇温抑制手段は、前記過酸化水素水が発泡しない状態を保持するように前記硫酸と過酸化水素水とを徐々に混合するように構成したことを特徴とする請求項2に記載の基板洗浄装置。

## 【請求項4】

20

前記昇温抑制手段は、混合した前記硫酸と過酸化水素水とを冷却するための冷却手段であることを特徴とする請求項2に記載の基板洗浄装置。

【請求項5】

前記冷却手段は、混合した前記硫酸と過酸化水素水とを前記過酸化水素水が発泡しない温度に冷却するように構成したことを特徴とする請求項4に記載の基板洗浄装置。

【請求項6】

前記反応生成物は、力口酸( $H_2SO_5$ ：ペルオキソー硫酸)であることを特徴とする請求項1～請求項5のいずれかに記載の基板洗浄装置。

【請求項7】

硫酸と過酸化水素水とを反応させて生成した反応生成物を用いて基板の洗浄を行う基板洗浄方法において、

10

前記硫酸と過酸化水素水とが反応して反応生成物が生成されるのを抑制しながら前記硫酸と過酸化水素水とを混合して硫酸過酸化水素水を生成した後に前記基板の表面全域に供給し、その後、前記基板の表面に供給された前記硫酸過酸化水素水を前記基板の表面で加熱して前記反応生成物を生成させることを特徴とする基板洗浄方法。

【請求項8】

前記硫酸と過酸化水素水とを混合するときに、前記硫酸と過酸化水素水とが昇温して前記硫酸と過酸化水素水とが反応して反応生成物が生成されるのを抑制することを特徴とする請求項7に記載の基板洗浄方法。

【請求項9】

前記硫酸と過酸化水素水とを混合するときに、前記過酸化水素水が発泡しない状態を保持するように前記硫酸と過酸化水素水とを徐々に混合することによって前記硫酸と過酸化水素水とが昇温するのを抑制することを特徴とする請求項7に記載の基板洗浄方法。

20

【請求項10】

前記硫酸と過酸化水素水とを混合するときに、前記硫酸と過酸化水素水とを冷却することによって前記硫酸と過酸化水素水とが昇温するのを抑制することを特徴とする請求項7に記載の基板洗浄方法。

【請求項11】

前記硫酸と過酸化水素水とを混合するときに、前記硫酸と過酸化水素水とを前記過酸化水素水が発泡しない温度に冷却することによって前記硫酸と過酸化水素水とが昇温するのを抑制することを特徴とする請求項7に記載の基板洗浄方法。

30

【請求項12】

前記反応生成物は、力口酸であることを特徴とする請求項7～請求項11のいずれかに記載の基板洗浄方法。

【請求項13】

硫酸と過酸化水素水とを反応させて生成した反応生成物を用いて基板の洗浄を行う基板洗浄装置に前記基板の洗浄を実行させる基板洗浄プログラムにおいて、

前記硫酸と過酸化水素水とが反応して反応生成物が生成されるのを抑制しながら前記硫酸と過酸化水素水とを混合して硫酸過酸化水素水を生成する混合ステップと、

前記硫酸過酸化水素水を前記基板の表面全域に供給する供給ステップと、

40

前記基板の表面に供給した前記硫酸過酸化水素水を前記基板の表面で加熱して前記反応生成物を生成させる加熱ステップと、

を有することを特徴とする基板洗浄プログラム。

【請求項14】

前記混合ステップは、前記硫酸と過酸化水素水とを混合するときに、前記硫酸と過酸化水素水とが昇温して前記硫酸と過酸化水素水とが反応して反応生成物が生成されるのを抑制することを特徴とする請求項13に記載の基板洗浄プログラム。

【請求項15】

前記混合ステップは、前記硫酸と過酸化水素水とを混合するときに、前記過酸化水素水が発泡しない状態を保持するように前記硫酸と過酸化水素水とを徐々に混合することによ

50

つて前記硫酸と過酸化水素水とが昇温するのを抑制することを特徴とする請求項13に記載の基板洗浄プログラム。

【請求項16】

前記混合ステップは、前記硫酸と過酸化水素水とを混合するときに、前記硫酸と過酸化水素水とを冷却することによって前記硫酸と過酸化水素水とが昇温するのを抑制することを特徴とする請求項13に記載の基板洗浄プログラム。

【請求項17】

前記混合ステップは、前記硫酸と過酸化水素水とを混合するときに、前記硫酸と過酸化水素水とを前記過酸化水素水が発泡しない温度に冷却することによって前記硫酸と過酸化水素水とが昇温するのを抑制することを特徴とする請求項13に記載の基板洗浄プログラム。

10

【請求項18】

前記反応生成物は、力口酸であることを特徴とする請求項13～請求項17のいずれかに記載の基板洗浄プログラム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、基板洗浄装置、基板洗浄方法及び基板洗浄プログラムに関するものであり、特に、複数種類の薬剤を反応させて生成した洗浄剤を用いて基板の洗浄を行う基板洗浄装置、基板洗浄方法及び基板洗浄プログラムに関するものである。

20

【背景技術】

【0002】

従来より、半導体部品やフラットディスプレイや電子部品などの製造工程においては、半導体ウエハや液晶基板やディスク状記憶媒体などの基板の表面に生成された酸化膜やレジスト膜などを除去するために、基板を洗浄する基板洗浄装置が利用されている。

【0003】

この従来の基板洗浄装置においては、加熱した複数種類の薬剤を反応させることによって洗浄剤を生成し、その洗浄剤を基板の表面に供給して基板の表面を洗浄するように構成していた。

30

【0004】

たとえば、特許文献1に開示されている基板洗浄装置では、加熱した硫酸と過酸化水素水とを混合することによって所定温度に加熱した硫酸過酸化水素水(SPM:sulfuric acid / hydrogen peroxide mixture)を生成するとともに、硫酸と過酸化水素水とを反応させて力口酸(H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>:ペルオキソーソ硫酸)を生成し(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>O)、この力口酸を基板の表面に供給して、力口酸の酸化力によって基板の表面を洗浄するように構成していた。

【0005】

【特許文献1】特開2006-278509号公報

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ところが、上記従来の基板洗浄装置では、加熱した複数種類の薬剤(たとえば、硫酸と過酸化水素水)を反応させることによって洗浄剤(たとえば、力口酸)を生成した後に、その洗浄剤を基板の表面に供給して基板の表面を洗浄するようにしていたために、薬剤同士が反応して洗浄剤を生成する時に、外部からの加熱や反応によって生じる反応熱によって薬剤が蒸発したり変質してしまい所望の濃度や量の洗浄剤が生成されず、基板の洗浄を良好に行えなくなるおそれがあった。

【0007】

特に、硫酸過酸化水素水を用いて基板の洗浄を行う基板洗浄装置では、外部からの加熱

50

や反応熱に加えて硫酸が希釈されることによって生じる希釈熱によって過酸化水素水が加熱されてしまい、これにより、過酸化水素水が分解して発泡し、力口酸の生成に寄与する過酸化水素が減少し、基板洗浄に充分な量の力口酸が生成されず、基板の洗浄を良好に行えなくなるおそれがあった。

【課題を解決するための手段】

【0011】

請求項1に係る本発明では、硫酸と過酸化水素水とを反応させて生成した反応生成物を用いて基板の洗浄を行う基板洗浄装置において、前記硫酸と過酸化水素水とが反応して反応生成物が生成されるのを抑制しながら前記硫酸と過酸化水素水とを混合して硫酸過酸化水素水(SPM:sulfuric acid / hydrogen peroxide mixture)を生成する混合手段と、前記硫酸過酸化水素水を前記基板の表面全域に供給する供給手段と、前記基板の表面全域に前記硫酸過酸化水素水を供給した後に、前記硫酸過酸化水素水を前記基板の表面で加熱して前記反応生成物を生成させる加熱手段とを有することにした。

10

【0012】

また、請求項2に係る本発明では、前記請求項1に係る本発明において、前記混合手段は、混合した前記硫酸と過酸化水素水とが昇温して前記硫酸と過酸化水素水とが反応して反応生成物が生成されるのを抑制するための昇温抑制手段を有することにした。

20

【0013】

また、請求項3に係る本発明では、前記請求項2に係る本発明において、前記昇温抑制手段は、前記過酸化水素水が発泡しない状態を保持するように前記硫酸と過酸化水素水とを徐々に混合するように構成することにした。

【0014】

また、請求項4に係る本発明では、前記請求項2に係る本発明において、前記昇温抑制手段は、混合した前記硫酸と過酸化水素水とを冷却するための冷却手段であることにした。

30

【0015】

また、請求項5に係る本発明では、前記請求項4に係る本発明において、前記冷却手段は、混合した前記硫酸と過酸化水素水とを前記過酸化水素水が発泡しない温度に冷却するように構成することにした。

【0016】

また、請求項6に係る本発明では、前記請求項1～請求項5のいずれかに係る本発明において、前記反応生成物は、力口酸(H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>:ペルオキソーソ硫酸)であることにした。

【0020】

また、請求項7に係る本発明では、硫酸と過酸化水素水とを反応させて生成した反応生成物を用いて基板の洗浄を行う基板洗浄方法において、前記硫酸と過酸化水素水とが反応して反応生成物が生成されるのを抑制しながら前記硫酸と過酸化水素水とを混合して硫酸過酸化水素水を生成した後に前記基板の表面全域に供給し、その後、前記基板の表面に供給された前記硫酸過酸化水素水を前記基板の表面で加熱して前記反応生成物を生成させることにした。

40

【0021】

また、請求項8に係る本発明では、前記請求項7に係る本発明において、前記硫酸と過酸化水素水とを混合するときに、前記硫酸と過酸化水素水とが昇温して前記硫酸と過酸化

50

水素水とが反応して反応生成物が生成されるのを抑制することにした。

【 0 0 2 2 】

また、請求項 9に係る本発明では、前記請求項 7に係る本発明において、前記硫酸と過酸化水素水とを混合するときに、前記過酸化水素水が発泡しない状態を保持するように前記硫酸と過酸化水素水とを徐々に混合することによって前記硫酸と過酸化水素水とが昇温するのを抑制することにした。

【 0 0 2 3 】

また、請求項 10に係る本発明では、前記請求項 7に係る本発明において、前記硫酸と過酸化水素水とを混合するときに、前記硫酸と過酸化水素水とを冷却することによって前記硫酸と過酸化水素水とが昇温するのを抑制することにした。 10

【 0 0 2 4 】

また、請求項 11に係る本発明では、前記請求項 7に係る本発明において、前記硫酸と過酸化水素水とを混合するときに、前記硫酸と過酸化水素水とを前記過酸化水素水が発泡しない温度に冷却することによって前記硫酸と過酸化水素水とが昇温するのを抑制することにした。

【 0 0 2 5 】

また、請求項 12に係る本発明では、前記請求項 7 ~ 請求項 11のいずれかに係る本発明において、前記反応生成物は、力口酸であることにした。 20

【 0 0 2 9 】

また、請求項 13に係る本発明では、硫酸と過酸化水素水とを反応させて生成した反応生成物を用いて基板の洗浄を行う基板洗浄装置に前記基板の洗浄を実行させる基板洗浄プログラムにおいて、前記硫酸と過酸化水素水とが反応して反応生成物が生成されるのを抑制しながら前記硫酸と過酸化水素水とを混合して硫酸過酸化水素水を生成する混合ステップと、前記硫酸過酸化水素水を前記基板の表面全域に供給する供給ステップと、前記基板の表面に供給した前記硫酸過酸化水素水を前記基板の表面で加熱して前記反応生成物を生成させる加熱ステップとを有することにした。 30

【 0 0 3 0 】

また、請求項 14に係る本発明では、前記請求項 13に係る本発明において、前記混合ステップは、前記硫酸と過酸化水素水とを混合するときに、前記硫酸と過酸化水素水とが昇温して前記硫酸と過酸化水素水とが反応して反応生成物が生成されるのを抑制することにした。

【 0 0 3 1 】

また、請求項 15に係る本発明では、前記請求項 13に係る本発明において、前記混合ステップは、前記硫酸と過酸化水素水とを混合するときに、前記過酸化水素水が発泡しない状態を保持するように前記硫酸と過酸化水素水とを徐々に混合することによって前記硫酸と過酸化水素水とが昇温するのを抑制することにした。 40

【 0 0 3 2 】

また、請求項 16に係る本発明では、前記請求項 13に係る本発明において、前記混合ステップは、前記硫酸と過酸化水素水とを混合するときに、前記硫酸と過酸化水素水とを冷却することによって前記硫酸と過酸化水素水とが昇温するのを抑制することにした。

【 0 0 3 3 】

また、請求項17に係る本発明では、前記請求項13に係る本発明において、前記混合ステップは、前記硫酸と過酸化水素水とを混合するときに、前記硫酸と過酸化水素水とを前記過酸化水素水が発泡しない温度に冷却することによって前記硫酸と過酸化水素水とが昇温するのを抑制することにした。

【0034】

また、請求項18に係る本発明では、前記請求項13～請求項17のいずれかに係る本発明において、前記反応生成物は、カロ酸であることにした。

【発明の効果】

【0035】

そして、本発明では、以下に記載する効果を奏する。

10

【0036】

すなわち、本発明では、複数種類の薬剤を混合した後に基板の表面で加熱しているために、薬剤の混合時に薬剤が蒸発したり変質したりしてしまうのを防止して所望の濃度や量の洗浄剤を生成することができて、基板の洗浄を良好に行うことができ、しかも、加熱によって基板の表面で薬剤同士の反応が促進され、反応によって基板の表面で洗浄剤が生成されるので、基板の洗浄を良好に行うことができる。

【0037】

特に、硫酸と過酸化水素水とを混合した硫酸過酸化水素水を用いた基板の洗浄においては、過酸化水素の分解発泡を未然に防止して、酸化力の強い反応生成物（たとえば、カロ酸）を基板の表面で生成することができるので、反応生成物によって基板の表面を良好に洗浄することができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0038】

以下に、本発明に係る基板洗浄装置、基板洗浄方法及び基板洗浄プログラムの具体的な構成について図面を参照しながら説明する。なお、以下の説明では、基板としてウエハを洗浄する基板洗浄装置に本発明を適用した場合について説明する。

【0039】

まず、基板洗浄装置の構成について説明すると、図1に示すように、基板洗浄装置1は、チャンバー2の内部に円筒状のアウターカップ3を取付けるとともに、アウターカップ3の内側にインナーカップ4を昇降自在に取付け、インナーカップ4の内側中央部に回転モータ5を載置し、回転モータ5の駆動軸6の先端にウエハ7を保持しながら水平回転させるためのスピンドル8を取付けている。インナーカップ4には、昇降機構9が連結されている。

30

【0040】

また、基板洗浄装置1は、図1及び図2に示すように、アウターカップ3の外側に昇降機構10を載置し、この昇降機構10に昇降アーム11の基端部を取付けるとともに、昇降アーム11の先端部に円環状のリング12を取付けて、昇降機構10によってリング12をウエハ7の上方で昇降できるようにしている。

【0041】

40

さらに、基板洗浄装置1には、ウエハ7の表面に洗浄薬液を吐出するための洗浄薬液吐出手段13と、ウエハ7の表面に吐出された洗浄薬液を加熱するための加熱手段14とが設かれている。

【0042】

この洗浄薬液吐出手段13は、図1及び図3に示すように、硫酸の供給源15と過酸化水素水の供給源16とを開閉バルブ17,18を介して混合槽19に接続し、混合槽19にポンプ20を接続し、ポンプ20に調温装置21を接続し、調温装置21にフィルター22を接続し、フィルター22に開閉バルブ23を介してノズル24を接続し、このノズル24に移動機構25を連結してノズル24をウエハ7の上方でウエハ7の半径方向に移動できるようにしている。なお、硫酸や、過酸化水素を含んだ薬液（たとえば、SPM）は、雰囲気中の水分を吸着しやすい性質

50

があり、雰囲気中の水分の吸着によって硫酸と過酸化水素水との混合比の最適値がずれてしまい、洗浄能力（レジスト剥離能力）が低下してしまう懸念がある。そのため、混合槽19や硫酸の供給源15で用いられる貯留槽は、槽内に乾燥した不活性ガスを液面に供給して、水分の吸着を防止できる構造としておくことが望ましい。

【0043】

また、洗浄薬液吐出手段13は、フィルター22と混合槽19とをオーバーフローパイプ26で接続し、フィルター22の流出口に開閉バルブ27を介してドレンパイプ28を接続するとともに混合槽19を循環パイプ29を介して接続している。

【0044】

さらに、洗浄薬液吐出手段13は、混合槽19の内部に冷却手段30を設けている。

10

【0045】

ここで、洗浄薬液吐出手段13は、開閉バルブ17と開閉バルブ18を開くことによって硫酸と過酸化水素水とを混合槽19に供給することで混合槽19の内部で硫酸と過酸化水素水とを混合することができるとともに、開閉バルブ23と開閉バルブ27を閉じた状態でポンプ20を駆動することによって硫酸と過酸化水素水とを混合することができ、これによって、硫酸と過酸化水素水とを混合して硫酸過酸化水素水を生成するための混合手段31として機能し、また、開閉バルブ23を開くとともに開閉バルブ27を開じた状態でポンプ20を駆動することによって硫酸過酸化水素水を混合槽19からノズル24を介してウエハ7の表面に供給することができ、これによって、硫酸過酸化水素水をウエハ7の表面に供給するための供給手段32として機能することになり、さらに、冷却手段30によって過酸化水素水を冷却して硫酸と過酸化水素水とが昇温するのを抑制する昇温抑制手段として機能するとともに、硫酸と過酸化水素水との反応を抑制することができ、これによって、硫酸と過酸化水素水とが反応して反応生成物としてのカロ酸が生成されるのを抑制するための反応抑制手段33として機能することになる。なお、反応抑制手段33は、硫酸と過酸化水素水との反応を完全に停止させる必要はなく、硫酸と過酸化水素水とが反応して反応生成物が生成されるのを抑制したり、或いは、反応生成物が分解してしまうのを抑制することができればよい。

20

【0046】

ここで、洗浄薬液吐出手段13は、図4に示すように構成することもできる。すなわち、硫酸の供給源15と過酸化水素水の供給源16とを開閉バルブ17,18を介して細径の分岐管34にそれぞれ接続するとともに、分岐管34に分岐管34よりも径を太くした混合管35を複数個繰り返し接続し、最終的に混合管35にノズル24を接続するとともに、複数個の分岐管34と混合管35とを冷却容器36の内部に収容して、冷却容器36の内部で分岐管34と混合管35とを通過する硫酸と過酸化水素水とが混合した硫酸過酸化水素水を冷却するように構成してもよい。この場合にも、開閉バルブ17と開閉バルブ18を開くことによって分岐管34と混合管35の内部で硫酸と過酸化水素水とを混合することができ、これによって、硫酸と過酸化水素水とを混合して硫酸過酸化水素水を生成するための混合手段として機能し、また、開閉バルブ17と開閉バルブ18を開くことによって硫酸過酸化水素水をノズル24からウエハ7の表面に供給することができ、これによって、硫酸過酸化水素水をウエハ7の表面に供給するための供給手段として機能することになり、さらに、冷却容器36の内部で分岐管34と混合管35とを通過する硫酸過酸化水素水を冷却して硫酸と過酸化水素水とが昇温するのを抑制する昇温抑制手段として機能するとともに、硫酸と過酸化水素水との反応を抑制することができ、これによって、硫酸と過酸化水素水とが反応してカロ酸が生成されるのを抑制するための反応抑制手段として機能することになる。なお、反応抑制手段33は、硫酸と過酸化水素水との反応を完全に停止させる必要はなく、硫酸と過酸化水素水とが反応して反応生成物が生成されるのを抑制したり、或いは、反応生成物が分解してしまうのを抑制することができればよい。

30

【0047】

加熱手段14は、スピニチャック8の上部に取付けられており、ウエハ7を直接的に加熱することで、ウエハ7の表面に供給された硫酸過酸化水素水を加熱してウエハ7の表面で硫酸と過酸化水素水との反応を促進してカロ酸を生成するようにしている。なお、ここで

40

50

はウエハ7を直接的に加熱することで硫酸過酸化水素水を加熱しているが、ウエハ7を直接的に加熱するのではなく、チャンバー2の内部に設けたヒータによってウエハ7の表面に供給された硫酸過酸化水素水を直接的に加熱するようにしてもよい。

【0048】

そして、基板洗浄装置1は、回転モータ5と昇降機構9と昇降機構10と洗浄薬液吐出手段13(開閉バルブ17,18,23,27、ポンプ20、移動機構25、冷却手段30、混合手段31、供給手段32、反応抑制手段)と加熱手段14などの駆動部に制御部37を接続しており、各駆動部を制御部37によって駆動制御するようにしている。

【0049】

この制御部37は、CPUからなるコントローラ38に記憶媒体39を接続して構成している。記憶媒体39は、各種の設定データや後述する基板洗浄プログラム40を格納しており、ROMやRAMなどのメモリーでもよく、また、ハードディスクやCD-ROMなどのディスク状記憶媒体でもよい。

【0050】

次に、上記構成の基板洗浄装置1における基板洗浄方法について説明する。基板洗浄装置1における基板洗浄方法は、制御部37の記憶媒体39に格納された基板洗浄プログラム40によって基板洗浄装置1に基板の洗浄を実行させるようにしている。

【0051】

基板洗浄プログラム40は、硫酸と過酸化水素水とを混合して硫酸過酸化水素水を生成する混合ステップS1と、硫酸過酸化水素水をウエハ7の表面に供給する供給ステップS2と、ウエハ7の表面に供給した硫酸過酸化水素水をウエハ7の表面で加熱してカロ酸を生成する加熱ステップS3とから構成している。

【0052】

まず、混合ステップS1では、混合槽19の内部で硫酸と過酸化水素水とを混合する。具体的には、制御部37が、開閉バルブ17と開閉バルブ18を開くことによって供給源15,16から硫酸と過酸化水素水とをそれぞれ混合槽19に供給することで混合槽19の内部で硫酸と過酸化水素水とを混合し、さらに、開閉バルブ23と開閉バルブ27を閉じた状態でポンプ20を駆動することによって混合槽19の内部で硫酸と過酸化水素水とを混合し、これによって、硫酸と過酸化水素水とを混合して硫酸過酸化水素水を生成する。

【0053】

この混合ステップS1では、硫酸と過酸化水素水とを混合するときに、硫酸と過酸化水素水とが昇温してしまうのを抑制し、硫酸と過酸化水素水とが反応してカロ酸が生成されるのを抑制し、或いは、硫酸と過酸化水素水とが反応して生成されるカロ酸が分解しないように抑制するようにしている。

【0054】

具体的には、混合ステップS1では、硫酸と過酸化水素水とを混合するときに、混合槽19の内部に硫酸だけを先に貯留しておき、その後、混合槽19の内部に過酸化水素水を徐々に供給するようにし、過酸化水素水が発泡しない状態を保持するように混合槽19の内部で硫酸と過酸化水素水とを徐々に混合することによって硫酸と過酸化水素水とが昇温してしまうのを抑制し、硫酸と過酸化水素水とが反応してカロ酸が生成されるのを抑制し、或いは、硫酸と過酸化水素水とが反応して生成されるカロ酸が分解しないように抑制するようにしている。なお、混合槽19の内部に過酸化水素水だけを先に貯留しておき、その後、混合槽19の内部に硫酸を徐々に供給するようにしてもよい。

【0055】

しかも、混合ステップS1では、硫酸と過酸化水素水とを混合するときに、混合槽19の内部の冷却手段30を駆動して硫酸と過酸化水素水とを冷却することによって硫酸と過酸化水素水とが昇温してしまうのを抑制し、硫酸と過酸化水素水とが反応してカロ酸が生成されるのを抑制し、或いは、硫酸と過酸化水素水とが反応して生成されるカロ酸が分解しないように抑制するようにしている。特に、ここでは、硫酸と過酸化水素水とを混合するときに、硫酸と過酸化水素水とを過酸化水素水が発泡しない温度に冷却することによって硫

10

20

30

40

50

酸と過酸化水素水とが昇温してしまうのを抑制し、硫酸と過酸化水素水とが反応してカロ酸が生成されるのを抑制し、或いは、硫酸と過酸化水素水とが反応して生成されるカロ酸が分解しないように抑制するようにしている。

【0056】

このように、混合ステップS1では、硫酸と過酸化水素水とが硫酸と過酸化水素水とが昇温してしまうのを抑制し、硫酸と過酸化水素水とが反応してカロ酸が生成されるのを抑制し、或いは、硫酸と過酸化水素水とが反応して生成されるカロ酸が分解しないように抑制するようにしているために、反応熱や硫酸の希釈熱によって過酸化水素が分解発泡してしまうのを未然に防止することができ、カロ酸の生成に寄与する過酸化水素の分解による減少を防止することができるので、後述する加熱ステップS3において所望量のカロ酸をウエハ7の表面で生成することができ、カロ酸によってウエハ7の表面を良好に洗浄することができるようになる。

【0057】

なお、上記混合ステップS1では、硫酸と過酸化水素水とを冷却しながら徐々に混合するようにしているが、硫酸と過酸化水素水とが昇温してしまうのを抑制し、硫酸と過酸化水素水とが反応してカロ酸が生成されるのを抑制し、或いは、硫酸と過酸化水素水とが反応して生成されるカロ酸が分解しないように抑制できればよく、冷却せずに硫酸と過酸化水素水とを徐々に混合するようにしてもよく、また、冷却しながら硫酸と過酸化水素水とを混合するようにしてもよい。

【0058】

次に、供給ステップS2では、混合ステップS1で硫酸と過酸化水素水とを混合して生成した硫酸過酸化水素水をノズル24からウエハ7の表面に供給する。具体的には、制御部37が、昇降機構9を駆動してインナーカップ4を上昇させるとともに、回転モータ5を駆動してスピンドル8に保持したウエハ7を低速で回転させ、昇降機構10を駆動してリング12をウエハ7の直上方の近接位置に降下させ、開閉バルブ23を開くとともに開閉バルブ27を閉じた状態でポンプ20を駆動させることによって硫酸過酸化水素水を混合槽19からノズル24を介してウエハ7の表面に供給し、併せて、移動機構25を駆動してノズル24をウエハ7の中心部から周縁部まで移動させることによってウエハ7の表面全域に硫酸過酸化水素水を供給するようにしている。

【0059】

この供給ステップS2では、供給した過酸化水素水がウエハ7の表面に溜まつままの状態となるようにしてあり、ウエハ7を低速で回転させるとともにリング12によって過酸化水素水がウエハ7の周縁から流出してしまうのを防止して、洗浄に要する過酸化水素水の使用量を低減できるようにしている。なお、ウエハ7の洗浄に十分な量の過酸化水素水がウエハ7の表面に供給されればよく、ウエハ7を停止した状態でリング12を使用せずにノズル24から過酸化水素水を徐々に滴下してもよく、また、ウエハ7を回転させた状態でノズル24から多量の過酸化水素水を吐出するようにしてもよい。

【0060】

なお、基板洗浄プログラム40では、混合ステップS1を実行した後に供給ステップS2を実行するようにしているが、これに限られず、混合ステップS1と同時に供給ステップS2を実行するようにしてもよい。

【0061】

次に、加熱ステップS3では、ウエハ7の表面に供給した硫酸過酸化水素水をウエハ7の表面で加熱してカロ酸を生成する。具体的には、制御部37が加熱手段14を駆動して、ウエハ7を直接的に加熱するとともに、ウエハ7の表面に供給された硫酸過酸化水素水を加熱してウエハ7の表面で硫酸と過酸化水素水との反応を促成してカロ酸を生成し、或いは、反応により生成されたカロ酸を活性化させている。

【0062】

なお、基板洗浄プログラム40では、供給ステップS2を実行した後に加熱ステップS3を実行するようにしているが、これに限られず、混合ステップS1や供給ステップS2と

10

20

30

40

50

同時に加熱ステップS3を実行するようにしてもよい。

【0063】

この加熱ステップS3では、加熱によって硫酸と過酸化水素水との反応を促成してカロ酸を生成し、或いは、反応により生成されたカロ酸を活性化させることができればよく、混合ステップS1において硫酸と過酸化水素水とが反応しない（カロ酸が生成しない）温度、或いは、反応によって生成されたカロ酸が活性化しない温度にまで冷却して加熱ステップS3で加熱することで始めて硫酸と過酸化水素水とが反応してカロ酸が生成するようにしてもよく、また、混合ステップS1でも一部の硫酸と過酸化水素水とが反応してカロ酸が生成されるが加熱ステップS3で加熱することでより多くのカロ酸が生成される、或いは、生成されたカロ酸が活性化するようにしてもよい。

10

【0064】

重要なのは加熱ステップS3において硫酸過酸化水素水を加熱してカロ酸の生成、或いは、活性化を促成できればよく、これにより、ウエハ7への供給前に過酸化水素が分解発泡してしまうのを未然に防止するとともに、酸化力の強いカロ酸をウエハ7の表面で生成して、カロ酸の酸化力によってウエハ7の表面を良好に洗浄することができる。

【0065】

以上に説明したように、上記基板洗浄装置1における基板洗浄では、複数種類の薬剤（ここでは、硫酸と過酸化水素水）を混合した後にウエハ7の表面で加熱しているために、薬剤の混合時に薬剤が蒸発したり変質したりしてしまうのを防止して所望の濃度や量の洗浄剤（ここでは、反応生成物としてのカロ酸）を生成することができて、ウエハ7の洗浄を行なうことができ、しかも、加熱によってウエハ7の表面で薬剤同士の反応が促進され、反応によってウエハ7の表面で洗浄剤が生成されるので、ウエハ7の洗浄を行なうことができる。

20

【0066】

なお、硫酸と過酸化水素水との反応によって生成される反応生成物は現在のところカロ酸と考えられているが、カロ酸以外の強酸化力を有する反応生成物が生成される場合であっても、本願発明の趣旨を逸脱しない範囲において本願発明を適用することができる。また、カロ酸の生成や分解や活性化の有無については、様々な条件によって異なる場合もあり得るが、本願発明では、硫酸と過酸化水素水との混合時にカロ酸の生成や分解や活性化のいずれかの観点において抑制しておき、その後、ウエハ7の表面で加熱によりカロ酸の生成や活性化のいずれかの観点において促進することができればよい。

30

【0067】

また、本願発明では、過酸化水素水の濃度を限定するものではないが、35重量%以上の過酸化水素水は危険物として扱われており、90程度の温度で過酸化水素の自己分解が発生し、ほとんどの過酸化水素が分解するまで昇温が続き、過酸化水素が消滅して反応生成物が生成されず、洗浄能力（レジスト剥離能力）が著しく低下してしまう。そのため、本願発明のように、過酸化水素水を低温でウエハ7の表面に供給し、ウエハ7の表面で過酸化水素水が90以上になるように加熱することで、過酸化水素の自己分解を防止して、ウエハの7の上面で反応生成物の生成を促成でき、洗浄能力（レジスト剥離能力）を向上させることができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0068】

【図1】本発明に係る基板洗浄装置を示す側面模式図。

【図2】同平面図。

【図3】洗浄薬液吐出手段を示す模式図。

【図4】他の洗浄薬液吐出手段を示す模式図。

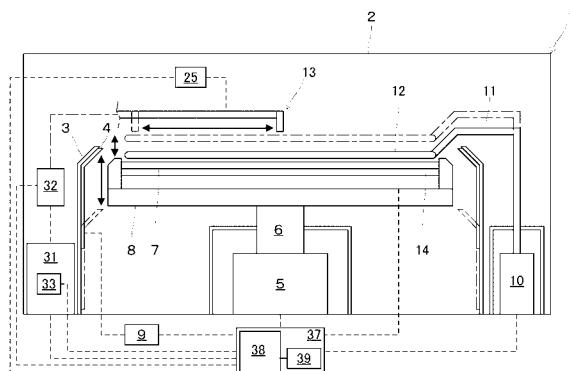
【図5】基板洗浄プログラムを示すフローチャート。

【符号の説明】

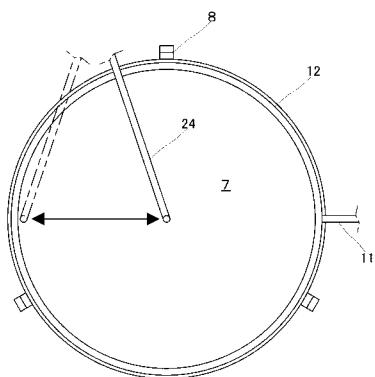
【0069】

3	アウターカップ	4	インナーカップ
5	回転モータ	6	駆動軸
7	ウエハ	8	スピンドル
9	昇降機構	10	昇降機構
11	昇降アーム	12	リング
13	洗浄薬液吐出手段	14	加熱手段
15	供給源	16	供給源
17,18	開閉バルブ	19	混合槽
20	ポンプ	21	調温装置
22	フィルター	23	開閉バルブ
24	ノズル	25	移動機構
26	オーバーフローパイプ	27	開閉バルブ
28	ドレンパイプ	29	循環パイプ
30	冷却手段	31	混合手段
32	供給手段	33	反応抑制手段
34	分岐管	35	混合管
36	冷却容器	37	制御部
38	コントローラ	39	記憶媒体
40	基板洗浄プログラム		

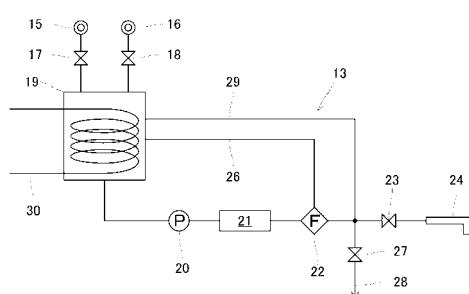
【 四 1 】



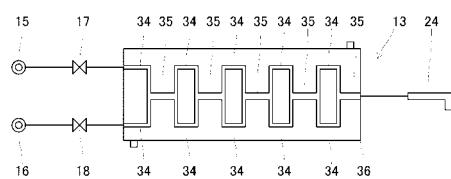
【図2】



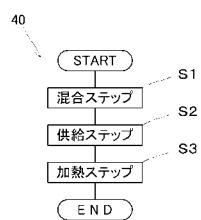
【図3】



【 図 4 】



【図5】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平07-161674(JP,A)  
特開平11-176782(JP,A)  
特開昭63-211724(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 8 B	3 / 1 0
G 0 2 F	1 / 1 3
G 0 3 F	7 / 4 2
H 0 1 L	2 1 / 3 0 4